在X-射綫圖上並不發生類似上面的變化.

祇在應用乙基胺處理後,纖維素結晶相的含量才有顯著降低. 隨着處理中所用胺的分子量增加時,消晶作用不再發生. 如用丙基胺及二乙基或三乙基胺處理纖維素時,纖維素的結晶度並無變化.

由乙基胺處理的結果,纖維素結晶度降低的多少並非決定於原來纖維素的分子量,但是在某種程度上與處理的條件有關. 例如,如果纖維素在張力狀態下受到處理,則結晶相含量降低的程度較用同樣試劑,但不在張力狀態下處理者爲小.

在乙基胺處理後,纖維結晶度的降低相應地也改變着纖維的機械性能. 同時對於某些酯、醚化過程,尤其如乙酰化,在纖維素的反應性能方面也有所改變. 用乙基胺處理棉纖維的結果[8],纖維的强度並沒有改變,而伸長度却大大增高(從 9.1 增至 17.3%). 相應地,破壞纖維所需要消耗的功也顯著增加.

通過特殊處理後使棉纖維的伸長度達到 17%, 即總的伸度接近於粘膠纖維, 而强度並不降低. 這個具有新的意義的事實足以說明有可能在比早先更加廣泛的範圍內改變天然纖維的一系列機械性能.

棉纖維在胺處理後伸長度的增加主要是因纖維的塑性伸長提高了的結果, 很顯然是由於降低了分子間互相作用强度的緣故. 如此處理的結果,彈性形變的數值並沒有明顯改變(從表 2 中所列數據可見), 因此, 大分子的形狀並未因棉纖維的消晶作用而被引起劇烈的改變.

表 2. 棉纖維在乙基胺處理後破壞伸長度(%)的改變

形變特性	未經處理的棉纖維		經胺處理過的棉纖維	
	乾	濕	乾	濕
普　彈	1.2	1.7	1.5	2.3
高　彈	2.5	4.8	2.8	6.4
塑　性	5.4	6.4	13.0	10.5
總的伸長	9.1	12.9	17.3	19.2

經過如上處理後, 隨着伸長度增加的同時, 纖維的磨耗安定性大爲降低而疲勞强度不變.

總的說來,棉纖維的新的結構變體(所謂消晶棉)和天然棉纖維比較起來可能有下列一些優缺點.

消晶棉纖維的優點爲:

1) 有較高的伸長度(在同樣斷裂强度下).
2) 有較高的斷裂功.
3) 較高的結節强度,因而有稍高的彈性.

這種纖維的缺點如下:

1) 起始模量較低.
2) 殘餘伸長較大.
3) 磨耗安定性較差.

現行製取消晶棉的方法(用尿素的濃水溶液或無水的乙基胺處理)很不經濟而且藥劑的消耗量亦多. 因此在尚未創立更適合於工業-經濟方面的消晶方法以前,利用這種方法來改變棉纖維上述各項性質雖具有重大的科學意義,但在生產中顯然不可能應用.

在纖維素分子中(尤其如棉纖維分子)引進新的官能團以改變其染色性和創造用酸性或鹽基性染料染色的可能性,並不是一個完全簇新的改性方法. 已經知道有許多棉纖維表面處理的方法,在纖維素分子中引進新官能團以改變其染色的條件.

但近年來在這種方法上出現了一些新的變革即在棉纖維素分子中引進少量鹼性基團(胺基). 在這類方法中可以指出的如:

1) 用 α-胺基乙基硫酸處理纖維素.

2) 用環氮乙烷處理纖維素.

纖維素和 α-胺基乙基硫酸之間按下式進行反應[10]:

$$纖維素\text{-}OH + HOSO_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow 纖維素\text{-}OSO_3CH_2CH_2NH_2 + H_2SO_4$$

爲了消除硫酸對纖維的裂構作用起見,須在有 NaOH 存在時進行處理.

應用含 20% α-胺基乙基硫酸、25% NaOH 及 55% H_2O 的混合物處理棉纖維時, 已能得到 $\gamma = 10—16$ 的產品[11]. 但即使在這樣的低取代度時, 棉纖維性質上的改變已較表面乙酰化時更加强烈. 這種纖維具有良好的陰離子交換性質從而能被酸性染料染色. 用直接染料染成的色澤也較普通棉纖維用同樣染料染成者更耐光和耐磨[12].

美國農業部的試驗室[12]正在研究棉纖維改性的方法, 在該處建立了實驗工廠以便在較大規模下驗證所得的結果. 這種方法在工業上應用的可能性則因 α-胺基乙基硫酸不容易得到, 且價格昂貴而受到限制. 在最近期間內顯然難於設想這種方法能爲生產上所採用.

上述試驗室還在探討另一種引進胺基到棉纖維中的方法——以環氮乙烷和纖維素作用, 如下式所示:

$$纖維素\text{-}OH + \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{matrix} \longrightarrow 纖維素\text{-}OCH_2CH_2NH_2$$

在比較緩和的條件 (100—110°, 經過 18 小時) 下用環氮乙烷製取相應的纖維素衍生物的試驗, 尚未得到良好結果. 在這種條件下得到的纖維素氨乙基醚 $\gamma = 3—5$, 仍與普通棉纖維一樣, 不能用酸性染料染色[13]. 只有在較强烈的條件(溫度 140—145°, 處理時間 4—5 小時, 環氮乙烷的用量提高到對纖維素分子的每個基環達到 2.5 克分子) 時, 才得到 $\gamma = 50—90$ 的胺乙基纖維素醚[14]. 反應溫度繼續增高到 160—170° 及延長反應時間至 18 小時後, 所得產品的含氮量大大增高. 但是, 在氨乙基纖維素醚中含氮量的增加並非總是意味着醚化度的繼續提高, 與在製造羥乙基纖維素醚時的情形相同, 環氧乙烷不僅可以和纖維素的羥基相反應, 而且還能和羥乙基起作用. 環氮乙烷也一樣, 它不僅能和纖維素的 OH-基按上式起作用, 又可與氨基發生如下的反應:

$$纖維素\text{-}OCH_2CH_2NH_2 + \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{matrix} \longrightarrow 纖維素\text{-}OCH_2\cdot CH_2\cdot NHCH_2CH_2NH_2$$

在上面所指出的工作中, 對於製造高取代度纖維素氨乙基醚時反應進行的條件以及對於所得醚類的性質都還沒有深入研究. 在 Soffer 和 Carpentere 的工作中指出[14], 環氮乙烷不能和普通的醇類發生氨乙基化作用, 而只能和含羥基的高聚物(纖維素, 澱粉, 聚乙烯醇)起反應. 這個結論與所知關於低分子及高分子化合物中的羥基具有同樣反應能力的結果不符, 顯然, 可能是因研究環氮乙烷和普通醇類反應產物的組成時精確度不够所致, 正如在研究多羥基化合物和單醣類與二硫化碳的反應產物時所發生過的情形一樣.

在實用方面最有意義的棉纖維改性和從而製造成品的方法(形態結構不變)是用某些酯、醚化劑將棉纖維表面處理. 此時, 在纖維的性質上發生如此重大的變化以致有一些科學工作者認爲, 有賴於這種處理能够獲得新的紡織纖維[15].

在製造棉花的化學變性製品時最有實用價值的大概要算下面棉纖維表面酯、醚化的方法了:

1) 纖維的部分乙酰化.

2) 纖維的部分氰乙基化.

由這些方法處理的結果, 纖維和從其所得成品對於微生物作用的安定性都顯著地提高, 並且

纖維的熱安定性也大爲增加。

在製造輪胎簾綫時，熱安定性的價值並不低於在製造纖維時對於腐敗安定的價值。

依靠部分(表面)乙酰化使棉纖維性質發生改變可通過下列方式而實現[16]：

1) 纖維素在冰醋酸中在20° 經1小時活化，然後將多餘的醋酸擠掉；

2) 乙酰化混合物中含85% HAC，15% 醋酸酐，0.1—0.2% 高氯酸．液比1:8，溫度30—35°，乙酰化時間1小時．

近來發明了將棉織品放在流動裝置上部分乙酰化的連續作業法。首先經過冰醋酸活化(在70—75° 經2分鐘)，然後冷却浸漬過的織品。到下一工序以催化劑(溶液的濃度須要讓織品吸着對纖維素重1.3%的高氯酸)處理試樣。最後用醋酐處理(35°，3分鐘)於是洗滌和乾燥。

棉纖維素經部分乙酰化(得到 $\gamma = 100$ 的醋酸纖維素)後在性質上有了顯著的變化。如上面已指出的，纖維以及從其所製成品對於微生物作用的安定性都大爲提高。例如，在同樣的腐敗條件下，未經處理過的棉花在一星期內强度全部喪失，而經過了銅鹽浸漬過的棉花在8—12星期內强度損失達30%，但是部分乙酰化的棉花經過50個星期後尙保留原來强度的80—100%。

極有意義的發現是通過直接乙酰化所得部分酯化($\gamma = 100$)的產品，對腐敗的安定性一樣很高。然而，如果從 $\gamma = 220$ 的纖維素二醋酸酯經過部分皂化後得到平均取代度與之相同的棉纖維，對於腐敗的安定性却和原來的棉纖維並無異樣。

實驗結果(見表3)清楚地證實了建立於現代纖維素化學中的觀點，就是不僅是所引進官能團的性質而且是官能團在大分子基環上的位置都能對不完全取代的纖維素衍生物的性質有所影響[17]。顯然在纖維素二乙酰酯部分皂化時，首先是伯羥基發生皂化，而在部分乙酰化時，恰

表 3. 微生物對原棉纖維及對在不同條件下所得部分乙酰化纖維作用以後强度的相對變化

原棉纖維中乙酰基的含量%	酯化度 (γ)	溶脹度 (在離心機中壓榨)	腐敗處理後纖維的强度(對原强度的%)		
			處理天數		
			未處理時	14	180
0	0	38	100	0	0
23*	110	23	100	100	100
41*	260	20	100	104	98
23**	110	32	100	0	0

* 從直接乙酰化得到．　　** 從 $\gamma = 220$ 的製品部分皂化後得到．

恰主要在這個位置受到酯化。所以在乙酰基平均含量即使相同時，製品對於乙酰化試劑作用的安定性能顯然兩樣。經部分乙酰化後，棉纖維的熱安定性提高。如果未經處理過的棉纖維在250° 下加熱3分鐘後，强度降低達66%，而經部分乙酰化的棉花在同樣溫度下須加熱25分鐘才能達到同樣的强度降低．在其他溫度，例如在160° 下加熱，也呈現類似的規律性．

棉花的部分乙酰化作用提高了它對於化學試劑作用的安定性。在同一條件下用20% HCl處理，部分乙酰化纖維的强度較原纖維少損失2倍．

上列結果指出，由於部分乙酰化的結果有可能大大改變纖維的許多重要性質．但是，因爲所製產品必須要有較高的取代度($\gamma > 100$)*，從而醋酐的消耗量很大，所以限制了應用上述方法的可能性。於是也引起許多工作必須繼續致力於研究其他更易獲得的纖維素酯醚類，而且要能在更低的取代度時，在改善纖維各項性質方面仍能達到同樣結果。

* 在文獻中尙無 γ 值更低的部分乙酰化棉性質的有關資料．

這個要求已由製成纖維素氰乙基醚而在某種程度上得到了解決．這種纖維近來正開始獲得日益廣泛的意義．

近幾年中在 Charlottesville 紡織工業研究所(美國 Virginia 州)和美國氰胺公司以及 Monsanto 化學公司合作之下對於這種表面醚化纖維的製造工作進行了極爲廣泛的研究．

從 1954 年就開始在中間工廠生產部分氰乙基棉，產品稱爲 azoton 或 T7，年產量在 9000 公斤以上．上述研究所在這方面的研究結果已由 Compton 歸納於他在 1954 年 10 月舉行的織品化學處理會議上所作的報告之中[18]．

在美國其他試驗室內也在進行氰乙基纖維的製造試驗[21]．

纖維素的氰乙基化反應，像其他醇類一樣，早被知道了並曾有不少科學家，其中如 MacGregor[19]等作了研究．當有碱存在下，以丙烯腈和纖維素作用就能產生纖維素氰乙基醚．如下式所示：

$$\text{纖維素-OH} + CH_2{=}CH \longrightarrow \text{纖維素-O}{-}CH_2{-}CH_2CN$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

按照在 Virginia 研究出來的方法製造纖維素氰乙基醚時，可根據下列方式處理棉綫或棉織品．

在一般染色器中，織品可用 1.5—2% NaOH 溶液在 20° 迴流處理 20 分鐘，然後在 70° 下和丙烯腈作用，處理的時間取決於對纖維素醚化度的要求[20]．在處理 20 分鐘以後，所得產品中含氮 2%，40 分鐘後——2.8% N_2，60 分鐘——3.3% N_2．

纖維素的醚化度與壓擠以後留存於纖維中的碱量密切有關，在同一反應條件下，當纖維中有 15—20% NaOH (對纖維素重)時，γ 值達到極大．如果碱量增加，γ 值隨之規律地下降[21]，這顯然是由於副反應——丙烯腈皂化反應進行更加强烈的結果．

深入研究氰乙基化反應中各個變數(NaOH 濃度，醚化溫度，處理時間)對所得纖維素醚的醚化度的影響，已有工作報告發表[22]．

醚化度較低的氰乙基棉花與部分乙酰化纖維相似，其特點乃是對微生物作用的安定性較高，熱安定性也有提高．

如果棉纖維在某一條件下發生腐敗作用，其强度經過一星期後損失達 100%，則含 2% N_2 的氰乙基纖維素醚($\gamma = 25$)經兩星期後損失 50%，含 3.5% N_2 ($\gamma = 45$)的纖維甚至處理 6—12 個月後强度絲毫不變[18]．

由於能製得在這樣長的時間內對微生物作用非常安定的棉纖維，以致於有可能重新提出關於利用這種纖維製造漁網，漁纜，雨衣布及其他製品的問題．如所知道的，在上列製品中原材料對微生物作用的安定性佔極重要的意義．而用普通未經過改性的棉纖維則製品的利用價值大大降低．

表 4. 氰乙基棉的醚化度對於其抗熱性的影響

氰乙基棉的含氮量 %	醚化度 (γ)	在 160° 加熱 16 小時後强度損失率，% (對原來的强度)
0	0	65
1.2	13	42
3.5	45	20
5.0	81	0

隨着醚化度的昇高，氰乙基醚的抗熱性規則地增加，有關的試驗結果列在表 4 中．

由於部分氰乙基化後棉纖維的抗熱性顯著增高，這個特點在應用棉纖維製造輪胎簾綫時具有很大的實際意義．如所知道的，棉纖維抗熱性不高這個主要缺點限制了它被利用於這個極重要的方面．顯然，部分氰乙基化可以大大改變粘液簾綫的抗熱性，從而提高其應用的效果．

氰乙基棉勝過於天然棉纖維的另一優點是有比較良好的染色性，可能使染料的消耗比較少而達到和天然棉纖維同樣的色度，還可以應用不適合於天然棉纖維的染料來染色．氰乙基棉和天然棉纖維達到同樣强度的色澤時，前者比後者少消耗 30—50% 的染料[23]．但是，棉纖維的顏色對光的安定性較高．

與提高醚化度的同時，氰乙基纖維對於直接染料的親和力減小，而對於通常用於醋酸絲的染料和酸性染料的親和力却隨之增加．氰乙基棉在 $\gamma < 80$ 時，其强度及伸度與原纖維比較並無改變，而在某一些情況下，纖維的强度確有少許增高(10～15%)．隨着醚化度增加，纖維的吸水性下降，在同樣的條件下，棉纖維吸收水分 8% 而 $\gamma = 25$ 的氰乙基棉吸收 6%，$\gamma = 80$ 時吸收 5%．

氰乙基棉對磨擦的安定性較原棉纖維稍高；$\gamma > 80$ 的製品對於磨擦的安定性提高得格外顯著．

部分氰乙基化纖維和部分乙酰化棉一樣，對於酸作用的安定性也高於天然棉纖維(表 5)．

表 5.　氰乙基棉的醚化度對於酸作用安定性的影響

氰乙基棉的含氮量 %	由各種不同的酸在 58—60° 經 20 小時處理後强度的損失%(對原强度)								
	酸　濃　度　%								
	HCl			HNO_3			H_2SO_4		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
0	95	100	100	84	100	100	70	86	100
1.7	85	100	100	70	88	100	44	74	100
3.5	60	100	100	49	76	100	18	44	83
5.9	45	100	100	46	66	100	11	11	82

因此，引進醚基到纖維素大分子中提高了縮醛鍵對酸作用的安定性．

氰乙基棉(或是低取代的粘膠纖維)在工業上廣泛應用的可能性主要取決於丙烯腈的價格和供應情況．不斷擴大丙烯腈的生產規模及降低成本乃是解決此項任務的主要保證．丙烯腈是重有機合成所得到的主要產品之一，目前已經在許多國家內大量生產．從而創立了在工業上生產性質優良的新型部分醚化纖維素時所需要的條件．而纖維的這種性質乃是決定其所以能够而且合理地被廣泛利用的因素．還需要指出，從氰乙基纖維素通過將氰基皂化爲羧基的辦法可以得到所謂羧乙基纖維素，後者係碱溶性和水溶性纖維素衍生物的新類型，在國民經濟中具有特殊重要的用途．

參 考 文 獻

[1] З. А. 羅果文, Н. Н. 肖雷金娜，纖維素及其伴生物化學，1953，中譯本 46 頁．
[2] З. А. Роговин, Текстильная промышленость № 7 (1955).
[3] L. Segal, M. Nelson, G. M. Conard, J. Phys. Coll. Chem., **55**, 325 (1951).
[4] L. Segal, M. Nelson, G. M. Conard, Text. Res. J. **23**, 428 (1953).
[5] W. Sisson, G. L. Clard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 296 (1933).
[6] З. А. 羅果文, Н. Н. 肖雷金娜，纖維素及其伴生物化學，1953，中譯本 172 頁．
[7] L. Segal, L. Loeb, J. Greely, J. Polym. Sci., **13**, 193 (1954).
[8] G. Susisch, Am. Dyestuff Rep., **42**, 713 (1953).
[9] L. Loeb, L. Segal, Text. Res. J., **24**, 654 (1954).
[10] J. D. Guthoree, Text. Res. J., **17**, 625 (1947).
[11] W. Reeves, J. D. Guthoree, Text. Res. J., **23**, 522 (1953).

[12] W. Reeves, V. Mc-Millan, J. D. Guthoree, Text. Res. J., **23**, 527 (1953).
[13] G. Drake, W. Reeves, J. D. Guthoree, Text. Res. J., **23**, 639 (1953).
[14] J. M. Soffer, E. Carpentere, Text. Res. J., **24**, 647 (1954).
[15] J. Compton, Am. Dyestuff Rep., **43**, 103 (1954).
[16] E. M. Buras, A. S. Cooper, E. J. Keating, Ch. F. Coldrawaet, Am. Dyestuff Rep., **43**, 7, 203 (1954).
[17] З. А. 羅果文,高分子通訊, 1 卷, 2, 3 期.
[18] J. Compton, W. H. Martin, B. World, B. Barber, Text. Res. J., **25**, 58 (1955).
[19] J. H. Mac-Gregor, J. Soc. Dyers and Colour., **67**, 66 (1951).
[20] J. Compton, W. H. Martin, B. H. World, P. Tompson., Text. Ind., **117**, No. 10, 138 (1953).
[21] J. N. Grand, L. Greathouse, J. Reed, J. Weaven, Text. Res. J., **25**, 76 (1955).
[22] G. Dane, R. Reinhardt, J. Reed., Text. Res. J., **25**, 246 (1955).
[23] F. Fordemwalt, R. Kourtz, Text. Res. J., **25**, 184 (1955).

[張震亞譯自 "Успехи химии и технологии полимеров", 2, 1957]